

Process for the stereoregular polymerization of alpha-olefins**A68**

Patent Number: ☐ US4336360

Publication date: 1982-06-22

Inventor(s): GIANNINI UMBERTO; CASSATA ANTONIO; LONGI PAOLO; MAZZOCCHI ROMANO

Applicant(s):: MONTEDISON SPA

Requested Patent: ☐ DE2230752 ←

Application Number: US19800117789 19800201

Priority Number(s): IT19710026275 19710625

IPC Classification: C08F4/02 ; C08F10/00

EC Classification: C08F10/00, C08F4/02B

Equivalents: AR192799, ☐ AT327540B, AT547572, AU4384972, AU471393, ☐ BE785332, ☐ BE785333, ☐ BE785334, BG26815, CA1002693, CA1002694, CA1002695, CS175433, ☐ DD98289, ☐ DE2230672, ☐ DE2230728, ☐ DK141781B, DK141781C, ☐ ES404230, ☐ FI54488B, ☐ FI54488C, ☐ FR2143346, ☐ FR2143347, ☐ FR2143348, ☐ GB1387888, ☐ GB1387889, ☐ GB1387890, HU166276, IL39747, JP1518740C, JP52036153B, JP52039431B, JP53023871B, JP57119903, JP62028963B, NL160285B, NL160286B, NL160286C, NL160287B, ☐ NL7208556, ☐ NL7208558, ☐ NL7208567, RO62447, ☐ SE440508, SU403193, TR17593, YU166672, ZA7204335

Abstract

There is disclosed a process for the stereoregular polymerization of alpha-olefins or mixtures thereof with ethylene, conducted in the presence of highly active and stereospecific new catalysts. The catalysts are obtained from the reaction of a particular Al-alkyl compound which is at least in part in the form of a complex and/or a substitution reaction product with an ester of an oxygenated organic or inorganic acid, with a supported component characterized by having surface area exceeding certain values or showing a particular X-rays spectrum, and obtained by contacting a Ti halogenated compound, preferably in the form of a complex with an electron-donor compound, with a support comprising a Mg or Mn bihalide in an activated condition. In the catalysts the ratio between the Ti compound, expressed in Ti g-atoms, and the g moles of the ester and the electron-donor compound, when present, is lower than 0.3.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

80A.

THIS PAGE BLANK (USPTO) 

(51)

Int. Cl.:

110-00
C 08 f, 3/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 39 b4, 3/02

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 2 230 752

Aktenzeichen: P 22 30 752.4

Anmeldetag: 23. Juni 1972

Offenlegungstag: 28. Dezember 1972

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 25. Juni 1971

(33)

Land: Italien

(31)

Aktenzeichen: 26275 A-71

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur stereoregulären Polymerisation von α -Olefinen

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Montecatini Edison S.p.A., Mailand (Italien)

Vertreter gem. § 16 PatG:

Vtr: Schönwald, K., Dr.-Ing.; Meyer,
Th., Dr.-Ing.; Eishold, K.W.,
Dipl.-Chem.Dr.-Ing.; Fues, J.F.,
Dipl.-Chem.Dr.rer.nat.; Kreisler, A.
von, Dipl.-Chem.; Keller, C., Dipl.-
Chem.; Selting, G., Dipl.-Ing., Pat-
Anwälte, 5000 Köln u. 6232 Bad Soden

(72)

Als Erfinder benannt: Giannini, Umberto; Cassata, Antonio; Longi, Paolo;
Mazzocchi, Romano; Mailand (Italien)

gedruckt: s. Patl. - BL v. 20.5.76

DT 2230752

DR. W. SCHALK · DIPL.-ING. P. WIRTH · DIPL.-ING. G. DANNENBERG
DR. V. SCHMIED-KOWARZIK · DR. P. WEINHOLD · DR. D. GUDEL

6 FRANKFURT AM MAIN
GR. ESCHENHEIMER STRASSE 39

U 1556/III

MONTECATINI EDISON S.p.A.
Mailand/Italien

Verfahren zur stereoregulären Polymerisation von α -Olefinen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur stereoregulären Polymerisation von α -Olefinen unter Verwendung neuer Katalysatoren; sie betrifft insbesondere die Polymerisation von Propylen zu kristallinem Polypropylen, das einen hohen Prozentsatz an isotaktischem Polymerisat enthält. Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren eignen sich nicht nur für die stereoreguläre Polymerisation von Propylen, sondern auch für die stereoreguläre Polymerisation von Buten-1, n-Penten-1, 4-Methyl-penten-1, 3-Methyl-penten-1 und ähnlichen α -Olefinen. Sie eignen sich gleichfalls für die Herstellung von überwiegend isotaktischem Polypropylen mit verbesserten Bruchfestigkeitseigenschaften bei tiefen Temperaturen durch Polymerisation von Propylen in Gegenwart von geringeren Prozentsätzen an Äthylen. Das Äthylen kann während oder am Ende der Propylenpolymerisation zugegeben werden. Das polymerisierte Äthylen ist in dem Polymerisat im allgemeinen in einer Menge von 1 bis 15 Gew.-% enthalten.

209853/1094

Eine besondere Eigenschaft der neuen Katalysatoren ist ihre hohe Aktivität in Verbindung mit einer bemerkenswerten Stereospezifität. Aufgrund dieser Eigenschaft und insbesondere im Hinblick darauf, daß ihre Aktivität durch die Anwesenheit von Wasserstoff als Molekulargewichtsregulierungsmittel während des Polymerisationsverfahrens nicht merklich herabgesetzt wird, ist es mit den neuen Katalysatoren möglich, die umständlichen Behandlungen, die bisher zur Befreiung der Polymerisate von den Katalysatorrückständen erforderlich waren, auszuschalten oder mindestens beträchtlich zu vereinfachen.

Es wurde bereits ein Verfahren für die selektive Polymerisation von α -Olefinen zu vorwiegend kristallinen isotaktischen oder vorwiegend amorphen ataktischen Polymerisaten mit Hilfe von bestimmten, auf Träger aufgetragenen Katalysatoren vorgeschlagen. Unter den verschiedenen vorgeschlagenen Katalysatortypen waren offenbar diejenigen am besten für die Herstellung von vorwiegend isotaktischen Poly- α -olefinen geeignet, die aus Aluminiumtrialkylen und Titanchloriden in Form eines Komplexes mit geeigneten Äthern oder Diaminen hergestellt und auf wasserfreies Magnesiumchlorid (oder Mischungen von $MgCl_2$ mit Verbindungen von Alkali- und Erdalkalimetallen) als Träger aufgebracht worden waren.

Im Falle der Polymerisation von Propylen ist es möglich, unter Verwendung der oben erwähnten Katalysatorsysteme, hergestellt aus Ti-Komplexen mit Diaminen, und beim Arbeiten in Gegenwart von ausreichenden Mengen an inerten Lösungsmitteln, kristallines Polypropylen zu erhalten, das höchstens bis zu 65 bis 70 % isotaktisches Polymerisat enthält.

Es wurde nun überraschend gefunden, daß es durch Polymerisation von α -Olefinen in Gegenwart der nachfolgend definierten Katalysatoren möglich ist, in hohen Ausbeuten

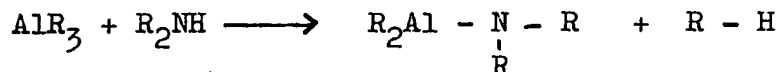
Polymerisate zu erhalten, deren isotaktischer Gehalt beträchtlich höher ist als derjenige der Polymerisate, die mit den bereits vorgeschlagenen Katalysatoren, die aus dem gleichen Ti-Komplex hergestellt werden, wie er in den erfindungsgemäßen Katalysatoren verwendet wird, erzielbar sind. Diese Ergebnisse waren um so unerwarteter und um so überraschender, wenn man bedenkt, daß Katalysatoren, die von den repräsentativen Vertretern der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren sich nur dadurch unterscheiden, daß keine Mg- oder Mn-Dihalogenide als Träger bei ihrer Herstellung verwendet wurden, nur eine geringe oder keine Aktivität aufweisen.

Bei den in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren handelt es sich um das Produkt der Umsetzung zwischen

(a) dem Additions- und/oder dem Substitutionsreaktionsprodukt einer Al-Trialkylverbindung mit einer Elektronendonoverbindung (oder Lewis-Base) aus der Gruppe der Monoaminoverbindungen und der von Estergruppen von sauerstoffhaltigen organischen und anorganischen Säuren freien Elektronendonoverbindungen oder dem Additionsreaktionsprodukt einer Elektronendonoverbindung der oben genannten Klassen mit einer zwei oder mehrere über ein Sauerstoff- oder ein Stickstoffatom miteinander verbundene Al-Atome enthaltenden Al-Alkylverbindung, wobei das Reaktionsprodukt (a) dadurch charakterisiert ist, daß die als Additionsverbindung mit der Elektronendonoverbindung vorhandene aluminiumorganische Verbindung in einer Menge von 0,01 bis 1 Mol pro Mol der Ausgangs-Al-Verbindung und die als Substitutionsverbindung vorhandene Al-Verbindung in einer Menge innerhalb des Bereiches von 0,01 bis 0,9 Mol pro Mol der Ausgangs-Al-Verbindung vorliegen, und

(b) dem durch Kontakt einer halogenierten Verbindung von bivalentem, trivalentem oder tetravalentem Ti, vorzugsweise in Form einer Additionsverbindung mit einer von zwei oder mehreren Aminogruppen freien Elektronendonoverbindung, mit einem Träger, bestehend aus oder enthaltend ein wasserfreies Dihalogenid von Mg oder Mn, gebildeten Produkt, wobei der Träger und die Komponente (b) dadurch charakterisiert sind, daß sie eine spezifische Oberflächengröße von mehr als $3 \text{ m}^2/\text{g}$ haben oder wobei die Komponente (b) dadurch charakterisiert ist, daß in ihrem Röntgenpulverspektrum die stärksten Beugungslinien, die für das Röntgenpulverspektrum der normalen, nicht-aktivierten Mg- und Mn-Dihalogenide charakteristisch sind, verbreitert sind, und wobei die Komponente (b) ferner dadurch charakterisiert ist, daß die Menge an der darin enthaltenen Ti-Verbindung, ausgedrückt als Ti-Metall, weniger als 0,3 Grammatom pro Mol der Gesamtmenge der in einer gebundenen Form (in kombinierter Form) in dem Katalysator vorhandenen Elektronendonoverbindung beträgt.

Unter dem hier verwendeten Ausdruck "Additions- oder Substitutionsreaktionsprodukt" einer Elektronendonoverbindung mit der unter (a) angegebenen Al-Alkylverbindung ist das Produkt zu verstehen, das gebildet wird oder besteht aus jeweils einem Komplex der Elektronendonoverbindung mit der Al-Alkylverbindung und der Verbindung, die aus der Umsetzung eines Al-Trialkyls mit einer Elektronendonoverbindung resultiert, die nicht mehr als ein Wasserstoffatom enthält, das in der Lage ist, mit dem Al-Trialkyl zu reagieren unter Bildung einer Substitutionsreaktion, wie z.B. nach der Gleichung:



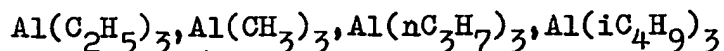
Zur Herstellung der Komponente (a) des Katalysators kann

jede beliebige Elektronendonatorverbindung (oder Lewis-Base), die zu den unter (a) angegebenen Klassen gehört, verwendet werden. Beispiele für Klassen von Elektronendonatorverbindungen, die zur Herstellung der Komponente (a) verwendet werden können, sind: Monoamine, Amide, Äther, Ketone, Nitrile, Phosphine, Stibine, Arsine, Phosphoramide, Thioäther, Aldehyde, Alkoholate und Salze von organischen Säuren von Metallen der Gruppen I, II, III und IV des Periodischen Systems der Elemente.

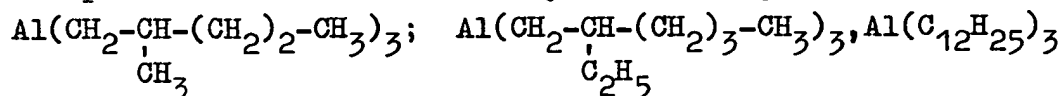
Beispiele für spezifische Verbindungen sind Pyridin, Triäthylamin, Dimethyläther, Diäthyläther, Dimethoxyäthan, Tetrahydrofuran, Aceton, Acetophenon, Benzonitril, Acetonitril, Tetramethylharnstoff, Veratrol, Nitrobenzol, Li-Butylat, Dimethylaminophenyllithium und Na-Dimethylamid.

Vorteilhafte Ergebnisse bezüglich der Aktivität als auch der Stereospezifität wurden erhalten bei Verwendung der Komponente (a) in Form eines Additionsproduktes eines Al-Trialkyls an Elektronendonatorverbindungen mit zwei oder mehreren Donoratomen. Repräsentative Beispiele für solche Verbindungen sind Diäther, wie Dimethoxyäthan, Phosphorverbindungen, wie Esamethylphosphoramid, Alkylharnstoffe, wie Tetramethylharnstoff. Das bevorzugte Molverhältnis von Lewis-Base zu der aluminiumorganischen Verbindung in der Komponente (a) beträgt weniger als 1.

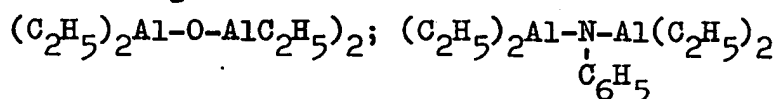
Besonders geeignet für die Herstellung der Komponente (a) sind die folgenden Al-Trialkylverbindungen:



Beispiele für andere Al-Trialkyle sind folgende:



Die metallorganischen Verbindungen, die zwei oder mehrere durch ein O- oder N-Atom miteinander verbundene Al-Atome enthalten, werden erhalten durch Umsetzung einer Al-Trialkylverbindung mit Wasser, Ammoniak oder einem primären Amin nach an sich bekannten Verfahren. Beispiele für solche Verbindungen sind:



Die Komponente (a) des Katalysators kann nach verschiedenen Methoden erhalten werden. Die bevorzugte Methode besteht darin, daß man die Elektronendonoverbindung mit der aluminiumorganischen Verbindung in einem ausreichenden Molverhältnis vor dem Kontaktieren mit der Komponente (b) umsetzt. Das Ausgangsmolverhältnis von Base zu aluminiumorganischer Verbindung variiert im allgemeinen von 0,01 bis 1, es können jedoch auch Verhältnisse von mehr als 1 angewendet werden, wenn die Bildungsenthalpie der Additionsverbindung gering ist, wie im Falle von Diphenyläther und Äthylphenyläther, wobei dann das Verhältnis bis zu 1,5 betragen kann. Eine andere geeignete Methode zur Herstellung der Komponente (a), die gleichzeitig die Herstellung des Mg- und Mn-Halogenids in einer für die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren geeigneten aktiven Form ermöglicht, besteht darin, daß man eine Additionsverbindung zwischen dem Mg- oder Mn-Halogenid und einer Elektronendonoverbindung mit einem Al-Trialkyl umsetzt, das in einer solchen Menge verwendet wird, daß das Molverhältnis von Al-Trialkyl zu der Base mehr als 1 beträgt. Nach einer anderen Methode wird die Komponente (a) in situ gebildet durch Umsetzung der Al-Trialkylverbindung mit der Komponente (b) und anschließende Zugabe der Base in der zur Bildung der Komponente (a) geeigneten Menge.

Die Elektronendonoverbindungen, die zur Herstellung der

Komponente (b) verwendet werden können, können die gleichen sein, wie sie bereits für die Herstellung der Komponente (a) genannt worden sind, oder sie können davon verschieden sein. Auch in diesem Falle kann jede beliebige Elektronendonatorverbindung der unter (a) angegebenen Klassen für die Herstellung der Komponente (b) verwendet werden. Beispiele für verwendbare Elektronendonatorverbindungen sind: Veratrol, Äthylbenzoat, Aceton, 2,5-Hexandion, Dimethylmaleat, Dimethylmalonat, Tetrahydrofurfurylmethyläther, Nitrobenzol, Diäthylcarbonat, Acetophenon und Äthylacetat.

Bei der Ti-Verbindung, die erfindungsgemäß verwendet werden kann, kann es sich um irgendeine halogenierte Verbindung des bivalenten, trivalenten und tetravalenten Titans handeln. Beispiele für solche Verbindungen sind:

TiCl_4 , TiCl_3 , TiI_4 , $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}_2$, $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$, $\text{Ti}[\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CO}-\text{CH}_3]_2\text{Cl}_2$, $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]\text{Cl}_3$, $\text{Ti}[\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]\text{Cl}_3$, $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})\text{Cl}_3$, $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_2 \cdot \text{TiCl}_6$, $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]\text{Ti}_2\text{Cl}_9$, TiBr_4 , $\text{TiCl}_3\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{LiTi}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2\text{Cl}_3$.

Die Katalysatorkomponente (b) kann ebenfalls nach verschiedenen Methoden hergestellt werden. Eine dieser Methoden, die auch die bevorzugte ist, besteht darin, daß man das Mg- oder Mn-Halogenid, das in einer voraktivierten Form vorliegen kann, mit der vorher mit der Base zu einem Komplex umgesetzten Ti-Verbindung kontaktiert und den Kontakt unter solchen Bedingungen durchführt, bei denen das erhaltene Produkt eine spezifische Oberfläche von mehr als $3 \text{ m}^2/\text{g}$ hat und/oder sein Röntgenspektrum eine Verbreiterung der stärksten Beugungslinien aufweist, die für das Röntgenspektrum der normalen, nicht-aktivierten Mg- und Mn-Dihalogenide charakteristisch sind. Dies kann beispielsweise durch trockenes Mahlen des Trägers in Gegenwart der Ti-Verbindung erzielt werden. Gute Ergebnisse werden auch durch einfaches Mischen der Ti-Verbindung mit voraktivierten Mg- oder Mn-Dihalogeniden

mit einer spezifischen Oberflächengröße von mehr als $3 \text{ m}^2/\text{g}$ erhalten werden.

Nach einer anderen Methode, welche die Bildung der Ti-Additionsverbindung "in situ" erlaubt, wird die zur Bildung der Komponente (a) geeignete Elektronendonatorverbindung entweder vor oder nach der Zugabe des Al-Alkyls zu der vorher auf einen Träger aufgetragenen Ti-Verbindung zugegeben.

Beispiele für geeignete Ti-Additionsverbindungen sind:

$\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$; $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$; $\text{TiCl}_4 \cdot \text{pCH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COOC}_2\text{H}_5$; $\text{TiCl}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$; $\text{TiCl}_4 \cdot \text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$; $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ und $\text{TiCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Die Menge der auf dem Träger vorhandenen Ti-Verbindungen liegt im allgemeinen zwischen 0,1 und 10 Gew.-%, bezogen auf das Ti-Metall. Die Menge der in dem Katalysator vorhandenen Ti-Verbindung, ausgedrückt als Ti-Metall, beträgt weniger als 0,3 Grammatom pro Mol der Gesamtmenge der in gebundener (kombinierter) Form in dem Katalysator vorhandenen Elektronendonatorverbindung, vorzugsweise beträgt diese Menge weniger als 0,1 Grammatom und sie liegt insbesondere zwischen 0,05 und 0,005 Grammatom. Das Al/Ti-Molverhältnis liegt im allgemeinen zwischen 10 und 1000.

Zu den Mg- und Mn-Dihalogeniden in aktiver Form gehören die Dihalogenide mit einer spezifischen Oberflächengröße von mehr als $3 \text{ m}^2/\text{g}$ und/oder die Dihalogenide, deren Röntgenpulverspektrum eine Verbreiterung der stärksten Beugungslinien aufweist, die für die normalen, nicht-aktivierten Mg- und Mn-Dihalogenide charakteristisch sind. Die Mg- und Mn-Dihalogenide in der aktiven Form können nach verschiedenen Methoden hergestellt werden.

Eine geeignete Methode besteht darin, daß man die Halogenide in Alkoholen, Äthern oder anderen organischen Lösungsmitteln löst und anschließend den größeren Anteil des Lösungsmittels durch schnelle Verdampfung entfernt und anschließend die Entfernung unter vermindertem Druck und bei Temperaturen, die im allgemeinen oberhalb 100°C und insbesondere zwischen 150 und 500°C liegen, vervollständigt. Die aktivierten Formen von Mg- und Mn-Halogeniden können auch dadurch erhalten werden, daß man sie sehr fein mahlt und im allgemeinen nach irgendeiner anderen physikalischen Methode, bei der die Partikel des Trägers Reibungs- und/oder Scherkräften ausgesetzt werden. Eine andere Methode besteht darin, daß man ein hydratisiertes Mg- oder Mn-Halogenid mit einer Al-Trialkylverbindung, insbesondere Al-Triisobutyl, in einem Molverhältnis von Al-Trialkyl zu in dem Metallhalogenid vorhandenem H₂O von ≥ 2 umsetzt. Die bevorzugte Methode zur Aktivierung des Mg- und Mn-Halogenids besteht darin, daß man das nicht-aktivierte Mg- oder Mn-Halogenid mahlt, wobei dieser Vorgang in an sich bekannter Weise durchgeführt wird. Das Mahlen wird vorzugsweise in einer Kugelmühle in trockenem Zustand in Abwesenheit von inerten Verdünnungsmitteln durchgeführt. Den Mg- oder Mn-Halogeniden können auch wasserfreie Verbindungen von Elementen der Gruppen I, II, III und IV des Periodischen Systems der Elemente zugegeben werden, ohne daß dadurch die Aktivität des daraus hergestellten Katalysators wesentlich verringert wird, was jedoch den Vorteil hat, daß die negativen Effekte der hohen Chloridgehalte auf das Polymerisat verringert oder sogar ausgeschaltet werden. Um irgendeine wesentliche Änderung der Katalysatoraktivität zu vermeiden, dürfen die oben genannten wasserfreien Verbindungen der Gruppen I, II, III und IV der Periodischen Systems der Elemente im wesentlichen nicht mit den Mg- und Mn-Halogeniden reagieren. Typische Beispiele für die oben genannten Verbindungen, die verwendet werden können, sind folgende:

LiCl , CaCO_3 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , TiO_2 ,
 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_4$, CaSO_4 , BaCO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, B_2O_3 ,
 Al_2O_3 und SiO_2 .

Die Menge dieser Substanzen, die dem wasserfreien Mg- und Mn-Halogenid einverleibt werden können, ohne daß sich dadurch die Aktivität des daraus hergestellten Katalysators wesentlich ändert, kann innerhalb eines breiten Bereiches variieren, der von 30 bis 90 Gew.-% betragen kann. Wie bereits angegeben, beträgt die spezifische Oberflächengröße des Trägers, der aus dem wasserfreien Dihalogenid von Mg und Mn besteht oder dieses enthält, mehr als $3 \text{ m}^2/\text{g}$. Gute Ergebnisse werden mit spezifischen Oberflächengrößen innerhalb des Bereiches von 25 bis $30 \text{ m}^2/\text{g}$ erhalten.

Es wurde gefunden - und dies ist ein weiterer Aspekt des erfindungsgemäßen Verfahrens - daß die Polymerisation von Propylen in flüssiger Phase im wesentlichen in Abwesenheit von inerten Verdünnungsmitteln durchgeführt wird, ohne daß der Isotaktizitätsindex des erhaltenen Polymerisats merklich herabgesetzt wird. Dieses Ergebnis ist überraschend, da beim Arbeiten nach dem einleitend erwähnten, bereits vorgeschlagenen Verfahren die Stereospezifität des bereits vorgeschlagenen Katalysators merklich herabgesetzt wird, wenn die Polymerisation in flüssigem Propylen durchgeführt wird. Die Verwendung von flüssigem Propylen erlaubt andererseits im Hinblick darauf, daß das Verfahren in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels durchgeführt wird, eine beträchtliche Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit, was zu einem höheren stündlichen Durchsatz der Polymerisationsreaktoren führt. Die Bedingungen, unter denen die Polymerisation der α -Olefine unter Verwendung der erfindungsgemäßen neuen Katalysatoren durchgeführt wird, sind an sich bekannt.

Die Polymerisation wird bei Temperaturen innerhalb des Bereiches von -80 bis +150, vorzugsweise von 40 bis 80°C, durchgeführt, wobei man bei Partialdrucken der α -Olefine arbeitet, die oberhalb Atmosphärendruck liegen. Die Polymerisation kann sowohl in flüssiger Phase in Gegenwart oder in Abwesenheit eines inerten Verdünnungsmittels als auch in der Gasphase durchgeführt werden. Zu den α -Olefinen gehören im allgemeinen die Olefine der Formel $\text{CH}_2=\text{CHR}$, in der R einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet. Beispiele für solche α -Olefine sind Propylen, Buten-1 und 4-Methylpenten-1. Wie oben angegeben, kann das erfindungsgemäße Verfahren auch zur Polymerisation von Mischungen von α -Olefinen mit kleineren Mengenanteilen an Äthylen angewendet werden.

Beispiele für inerte Verdünnungsmittel sind aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie z.B. n-Hexan, n-Heptan, cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan, und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol und Xylol.

Die Regulierung des Molekulargewichtes des Polymerisats während der Polymerisation wird ebenfalls nach an sich bekannten Verfahren durchgeführt, wobei z.B. in Gegenwart von Alkylhalogeniden, Zink- oder Cadmium-organometallischen Verbindungen oder Wasserstoff arbeitet. Wie bereits erwähnt, wird durch die Anwesenheit von Wasserstoff als Molekulargewichtsregulator in dem erfindungsgemäßen Verfahren die Aktivität und/oder Stereospezifität der Katalysatoren nicht merklich herabgesetzt.

Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele näher erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein. Die in den Beispielen angegebenen Prozentsätze beziehen sich, wenn nichts anderes angegeben ist, auf das Gewicht, die Eigenviskosität (inherent viscosity) des Polymerisats $[\eta]_{\text{in}}$ wird unter Verwendung von Konzentrationen von 0,25 g Polymerisat in 100 ccm Lösungsmittel bei 135°C in Tetralin gemessen.

209853/1094

Beispiel 1

9,6 g wasserfreies MgCl_2 und 0,405 g TiCl_4 wurden 16 Stunden lang in einer Stickstoffatmosphäre in einer Kugelmühle (Länge 10 mm, Durchmesser 50 mm) gemahlen. Die spezifische Oberfläche des gemahlenen Produktes betrug $19 \text{ m}^2/\text{g}$.

0,2896 g des so hergestellten Produktes (das 1 Gew.-% Titan enthielt) wurden in der Lösung suspendiert, die vorher durch 10-minütige Umsetzung von 0,82 g $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und 0,495 g Tetramethylharnstoff in 50 ml n-Heptan hergestellt worden war. Die erhaltene Suspension wurde unter trockenem Argondruck in einen mit einem Ankerrührer versehenen, auf 65°C erhitzten und 880 g Propylen enthaltenden 3 l-Autoklaven eingeführt. Nach 5-stündiger Polymerisation erhielt man 40 g Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 24 200 g Polymerisat pro g verwendetem Titan. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan lieferte einen Rückstand von 67,3 %. Die Eigenviskosität (inherent viscosity) des rohen Polymerisats betrug $1,92 \text{ dl/g}$.

Beispiel 2

Das Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei in diesem Falle 0,3094 g des durch gemeinsames Vermahlen von MgCl_2 und TiCl_4 erhaltenen Katalysators verwendet wurden und der Tetramethylharnstoff durch 0,77 g Hexamethylphosphoramid ersetzt wurde. Nach diesem Verfahren erhielt man 290 g Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 94000 Polymerisat pro g verwendetem Titan. Der Extraktionsrückstand mit siedendem n-Heptan betrug 69,8 %. Die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug $3,68 \text{ dl/g}$.

Beispiel 3

0,1198 g des durch gemeinsames Vermahlen von MgCl_2 und TiCl_4 ,

wie in Beispiel 1 beschrieben, erhaltenen Katalysators wurden in der Lösung suspendiert, die vorher durch 10-minütige Umsetzung von 0,665 g $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und 0,492 g Phthalsäureanhydrid in 50 ml n-Heptan hergestellt worden war. Die erhaltene Suspension wurde unter trockenem Argondruck in einen mit einem Ankerrührer, auf 65°C erhitzten und 500 g Propylen enthaltenden 2 l-Autoklaven eingeführt. Nach 5-stündiger Polymerisation erhielt man 159 g Polymerisat entsprechend einer Ausbeute von 132 500 g pro g verwendetem Titan. Der Extraktionsrückstand mit siedendem n-Heptan betrug 52 %.

Beispiel 4

11,564 g wasserfreies MgCl_2 und 0,893 g des 1:2 Molkomplexes von TiCl_4 /Tetrahydrofuran wurden 16 Stunden lang wie in Beispiel 1 beschrieben gemahlen. 0,3248 g des so hergestellten Katalysators (der 1,03 Gew.-% Titan enthielt) wurden in 290 ml n-Heptan suspendiert. Zu dieser Lösung wurde die Lösung zugegeben, die vorher durch Umsetzung von 0,435 g $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und 0,264 g Diäthyläther über einen Zeitraum von 15 Minuten in 10 ml n-Heptan hergestellt worden war. Die erhaltene Suspension wurde in einer Stickstoffatmosphäre in einen auf 65°C erhitzten 1 l-Schüttelautoklaven aus rostfreiem Stahl eingeführt. Dann wurde bis zu einem Druck von 8 Atmosphären Propylen eingeführt und sowohl die Temperatur als auch der Druck wurden (durch kontinuierliche Zuführung des Monomeren während der Dauer des Versuchs) konstant gehalten. Nach 5 Stunden wurde die Polymerisation gestoppt und nach der Behandlung mit einer Methanol/Aceton (1/1)-Mischung, dem Filtrieren und Trocknen erhielt man 46 g Polymerisat entsprechend einer Ausbeute von 13700 g Polymerisat pro g verwendetem Titan. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan lieferte einen Rückstand von 63 %. Die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 2,78 dl/g.

Beispiel 5

Das Beispiel 4 wurde wiederholt, wobei in diesem Falle 0,3061 g des durch gemeinsames Vermahlen von MgCl_2 und des 1:2-Molkomplexes von TiCl_4 /Tetrahydrofuran erhaltenen Katalysators verwendet wurde, wobei der Diäthyläther durch 0,133 g Tetrahydrofuran ersetzt wurde. Nach diesem Verfahren erhielt man 85 g Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 26200 g Polymerisat pro g verwendetem Titan. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan lieferte einen Rückstand von 60,5 %. Die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 2,60 dl/g.

Beispiel 6

10,09 g wasserfreies MgCl_2 und 0,76 g des Komplexes $\text{TiCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ wurden 16 Stunden lang wie in Beispiel 1 beschrieben gemahlen. 0,1493 g des so hergestellten, auf einen Träger aufgetragenen Katalysators (der 1,03 Gew.-% Titan enthielt) wurden in der Lösung suspendiert, die vorher durch 10-minütige Umsetzung von 0,665 g $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und 0,370 g Diäthyläther in 10 ml n-Heptan und Verdünnung mit 40 ml n-Heptan hergestellt worden war. Die erhaltene Suspension wurde unter einem Inertgasdruck in einen mit einem Ankerrührer versehenen, auf 65°C erhitzten und 500 g Propylen enthaltenden 2 l-Autoklaven eingeführt. Nach 6-stündiger Polymerisation erhielt man 175 g Polymerisat entsprechend einer Ausbeute von 113 500 g Polymerisat pro g verwendetem Titan. Der Extraktionsrückstand mit siedendem n-Heptan betrug 62,8 %. Die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 2,48 dl/g.

Beispiel 7

10,10 g wasserfreies MgCl_2 und 0,62 g des 1:1-Molkomplexes TiCl_4 /Tetrahydrofurfurylmethyläther wurden 16 Stunden lang

wie in Beispiel 1 beschrieben gemahlen. Bei Verwendung von 0,1965 g des so hergestellten Katalysators (der 0,953 Gew.-% Titan enthielt) und Durchführung der Polymerisation von Propylen unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 6 erhielt man 70 g Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 37 600 g Polymerisat pro g verwendetem Titan. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan lieferte einen Rückstand von 77,3 %. Die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 4,9 dl/g.

Beispiel 8

9,27 g wasserfreies MgCl_2 und 0,74 g $\text{Cl}_3\text{Ti-O-(2,4,6-C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)$ wurden 16 Stunden lang wie in Beispiel 1 beschrieben gemahlen. 0,1477 g der so hergestellten Mischung (die 1 Gew.-% Titan enthielt) wurden für die Polymerisation von Propylen unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 6 verwendet, wobei diesmal 1,64 g $\text{Al(C}_2\text{H}_5)_3$ und 0,97 g Diäthyläther verwendet wurden. Auf diese Weise wurden 112 g Polymerisat erhalten, entsprechend einer Ausbeute von 76200 g Polymerisat pro g verwendetem Titan. Der Extraktionsrückstand mit siedendem n-Heptan betrug 68,7 %.

Beispiel 9

9,77 g wasserfreies MgCl_2 und 0,73 g $\text{Cl}_3\text{TiN(C}_6\text{H}_5)_2$ wurden 16 Stunden lang nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren gemahlen. Bei Verwendung von 0,162 g der so hergestellten Mischung (die 1,03 Gew.-% Titan enthielt) für die Polymerisation von Propylen unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 8 erhielt man 121 g Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 72500 g Polymerisat pro g verwendetem Titan. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan lieferte einen Rückstand von 62,2 %. Die Eigenviskosität des rohen Polymeri-

sats betrug 2,60 dl/g.

Beispiel 10

0,0537 g des durch gemeinsames Vermahlen von MgCl_2 und $\text{TiCl}_3\text{OCH}_3$ erhaltenen Produktes (das 5,2 Gew.-% Titan enthielt) wurden für die Polymerisation von Propylen unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 6 verwendet, wobei diesmal 0,82 g $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und 0,465 g Diäthyläther verwendet wurden. Auf diese Weise erhielt man 70 g Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 25 000 g Polymerisat pro g verwendetem Titan. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 65,2 %. Die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 2,85 dl/g.

Beispiel 11

0,1693 g des durch gemeinsames Vermahlen von MgCl_2 und TiCl_4 , wie in Beispiel 1 beschrieben, erhaltenen Katalysators wurden in der Lösung suspendiert, die vorher durch 10-minütige Umsetzung von 0,82 g $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ und 0,515 g Pyridin in 50 ml n-Heptan hergestellt worden war. Die erhaltene Suspension wurde unter einem trockenen Argondruck in einen auf 65°C erhitzten und 300 g Propylen enthaltenden 1 l-Schüttelautoklaven eingespritzt. Nach 5-stündiger Polymerisation erhielt man 110 g Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 65 000 g Polymerisat pro g verwendetem Titan. Der Rückstand der Extraktion mit siedendem n-Heptan betrug 64 %.

Beispiel 12

10,57 g wasserfreies MgCl_2 und 0,45 g TiCl_4 wurden unter den in Beispiel 1 beschriebenen Bedingungen gemahlen. 0,1429 g der so erhaltenen Mischung (die einen Ti-Gehalt von

1,02 Gew.-% aufwies) wurden für die Wiederholung des Beispiels 3 verwendet, wobei diesmal das Phthalsäureanhydrid durch 0,0065 g Benzonitril ersetzt wurde. Nach 6-stündiger Polymerisation erhielt man 228 g Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 156 000 g pro g Ti. Der Rückstand der Extraktion mit siedendem n-Heptan betrug 64,8 %. Die Eigenviskosität des rohen Produktes betrug 1,85 dl/g.

Beispiel 13

12,042 g wasserfreies $MgCl_2$ und 0,875 g des Komplexes $TiCl_4 \cdot C_6H_5COOC_2H_5$ wurden 16 Stunden lang wie in Beispiel 1 beschrieben gemahlen. 0,6132 g Benzoesäure, suspendiert in 50 ml n-Heptan, wurden mit 1 ml $Al(C_2H_5)_3$ 15 Minuten lang umgesetzt; zu der so erhaltenen Lösung wurden 0,3118 g des oben beschriebenen Katalysators, der 0,974 % Ti enthielt, zugegeben. Die so erhaltene Suspension wurde in einen auf $65^\circ C$ erhitzten und 880 g Propylen enthaltenden 3 l-Autoklaven eingespritzt. Nach 6 Stunden wurde die Polymerisation gestoppt und es wurden 64 g Polymerisat isoliert, entsprechend einer Ausbeute von 13 000 g pro g Ti. Die Extraktion mit siedendem n-Heptan ergab einen Rückstand von 84,5 %. Die Eigenviskosität des rohen Polymerisats betrug 3,48 dl/g.

Beispiel 14

0,1222 g des durch gemeinsames Vermahlen von $MgCl_2$ und $TiCl_4$, wie in Beispiel 1 beschrieben, erhaltenen Katalysators wurden für die Polymerisation von Propylen unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 6 verwendet, wobei diesmal der Diäthyläther- $Al(C_2H_5)_3$ -Komplex durch 0,416 g Phenylisocyanat ersetzt wurde. Nach 5-stündiger Polymerisation erhielt man 180 g Polymerisat, entsprechend einer Ausbeute von 147800 g Polymerisat pro g verwendetem Titan.

Der Rückstand der Extraktion mit siedendem n-Heptan betrug 55,8 %.

Beispiel 15

10,88 g wasserfreies $MgCl_2$ und 1,16 g des Komplexes $TiCl_4 \cdot P(OC_6H_5)_3$ wurden 16 Stunden lang nach dem in Beispiel 1 angegebenen Verfahren gemahlen. 0,1183 g des so hergestellten Katalysators (der 0,925 Gew.-% Titan enthielt) wurden für die Polymerisation von Propylen unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 6 verwendet, wobei diesmal der Diäthyläther- $Al(C_2H_5)_3$ -Komplex durch 0,346 g N-Methylpyrrolidon ersetzt wurden. Nach 5-stündiger Polymerisation erhielt man das gewünschte Polymerisat.

Beispiel 16

0,1505 g des durch gemeinsames Vermahlen von $MgCl_2$ und $TiCl_4$, wie in Beispiel 1 beschrieben, erhaltenen Katalysators wurden für die Polymerisation von Propylen unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 11 verwendet, wobei diesmal das Pyridin durch 1,31 g Tributylphosphin ersetzt wurde. Auf diese Weise erhielt man 55 g Polymerisat, der Rückstand der Extraktion mit siedendem n-Heptan betrug 67 %.

Beispiel 17

0,2880 g des durch gemeinsames Vermahlen von $MgCl_2$ und $TiCl_4$, wie in Beispiel 1 beschrieben, erhaltenen Katalysators wurden für die Polymerisation von Propylen unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 verwendet, wobei diesmal der Tetramethylharnstoff durch 0,837 g Diäthylsulfid ersetzt wurde. Auf diese Weise erhielt man 350 g Polymerisat, der Rückstand der Extraktion mit siedendem n-Heptan betrug 52 %.

Patentansprüche:

P a t e n t a n s p r ü c h e

- (1) Verfahren zur stereoregulären Polymerisation von α -Olefinen der Formel $\text{CH}=\text{CHR}$, in der R einen Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen bedeutet, und von Mischungen der α -Olefine mit Äthylen, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, der erhalten wird aus
- (a) dem Additions- und/oder Substitutionsreaktionsprodukt einer Al-Trialkylverbindung mit einer Elektronendonoverbindung (oder Lewis-Base) aus der Gruppe der Monoaminoverbindungen und der von Estergruppen von sauerstoffhaltigen organischen und anorganischen Säuren freien Elektronendonoverbindungen oder dem Additionsreaktionsprodukt der oben genannten Elektronendonoverbindungen mit einer Al-Alkylverbindung mit 2 oder mehreren über ein Sauerstoff- oder ein Stickstoffatom miteinander verbundenen Al-Atomen, wobei das Reaktionsprodukt (a) dadurch charakterisiert ist, daß die als Additionsverbindung mit der Elektronendonoverbindung vorhandene Al-Alkylverbindung in einer Menge innerhalb des Bereiches von 0,01 bis 1 Mol pro Mol der Ausgangs-Al-Verbindung und die als Substitutionsverbindung vorhandene Al-Verbindung in einer Menge innerhalb des Bereiches von 0,01 bis 0,9 Mol pro Mol der Ausgangs-Al-Verbindung vorliegen, und
- (b) dem aus dem Kontakt einer halogenierten bivalenten, trivalenten oder tetravalenten Ti-Verbindung mit einem Träger, bestehend aus oder enthaltend ein wasserfreies Dihalogenid von Mg oder Mn, resultierenden Produkt, wobei der Träger und die Komponente (b) dadurch charakterisiert sind, daß sie eine spezifische Oberflächengröße von mehr als $3 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen oder die Komponente (b) dadurch charakterisiert ist, daß in ihrem Röntgenpulverspektrum die stärksten

Beugungslinien, die für das Röntgenpulverspektrum der normalen, nicht-aktivierten Mg- und Mn-Dihalogenide charakteristisch sind, verbreitert sind, und wobei die Komponente (b) ferner dadurch charakterisiert ist, daß die darin vorhandene Ti-Verbindung, ausgedrückt als Ti-Metall, in einer Menge von weniger als 0,3 Gramm-atom pro Mol der Gesamtmenge der in einer gebundenen Form in dem Katalysator vorhandenen Elektronendonerverbindung vorliegt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (a) des Katalysators ein Additionsreaktionsprodukt einer Al-Trialkylverbindung mit der Elektronendonerverbindung ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Additionsreaktionsprodukt aus einer zwei oder mehrere Donoratome enthaltenden Elektronendonerverbindung hergestellt ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Additionsreaktionsprodukt aus einer Elektronendonerverbindung aus der Gruppe der Diäther, der Phosphoramide und der Alkylharnstoffe hergestellt ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die zur Herstellung der Katalysatorkomponente (b) verwendete Ti-Verbindung eine Additionsreaktionsverbindung mit einer von zwei oder mehreren Aminogruppen freien Elektronendonerverbindung ist.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Ti-Verbindung eine Additionsverbindung mit einem Ester als einer Elektronendonerverbindung ist.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die als Träger verwendeten wasserfreien Mg- und Mn-Dihalogenide mit einer wasserfreien Verbindung von Metallen der Gruppen I bis IV des Periodischen Systems der Elemente, die mit den wasserfreien Mg- oder Mn-Dihalogeniden praktisch nicht reagiert, gemischt werden.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die in dem Katalysator vorhandene Ti-Verbindung, ausgedrückt als Ti-Metall, in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-% vorliegt.
9. Verfahren zur Polymerisation von Propylen, dadurch gekennzeichnet, daß das Monomere in Gegenwart eines Katalysators gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8 polymerisiert wird.
10. Verfahren zur Polymerisation von Propylen nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in flüssiger Phase im wesentlichen in Abwesenheit eines inerten Verdünnungsmittels durchgeführt wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart von Wasserstoff als Molekulargewichtsregulator durchgeführt wird.
12. Von Katalysatorrückständen nicht gereinigtes Polypropylen, wie es nach einem der Ansprüche 9 bis 11 erhältlich ist.

- . -